

10/532 00

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
13 mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/039481 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :

B01D 69/10, 63/06

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LESCOCHE,
Philippe [FR/FR]; Chemin de la Montagne, F-84110 FAU-
CON (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003097

(22) Date de dépôt international :

20 octobre 2003 (20.10.2003)

(74) Mandataire : SARLIN, Laure; Cabinet BEAU DE
LOMENIE, 51, Avenue Jean Jaurès, B.P. 7073, F-69301
LYON CEDEX 07 (FR).

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

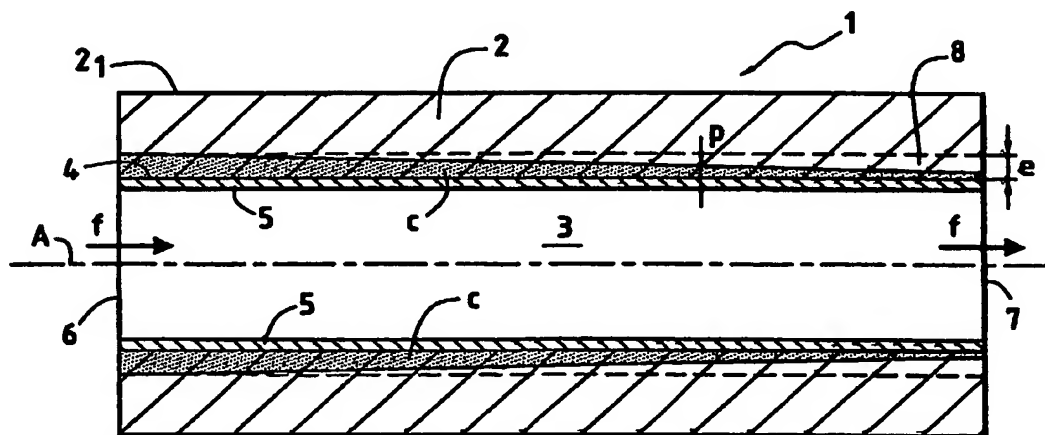
0213359 25 octobre 2002 (25.10.2002) FR

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
TECHNOLOGIES AVANCEES & MEMBRANES
INDUSTRIELLES [FR/FR]; Z.A. Les Laurons, F-26110
NYONS (FR).(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MEMBRANE FOR TANGENTIAL FILTRATION AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Titre : MEMBRANE POUR FILTRATION TANGENTIELLE ET SON PROCEDE DE FABRICATION



(57) Abstract: The invention relates to a membrane for the tangential filtration of a fluid. The inventive membrane comprises a porous support (2) which defines at least one flow channel (3) for the fluid flowing in a given direction (f) between an inlet (6) and an outlet (7). Moreover, the inner surface (4) of the porous support (2) defining the channel (3) is covered with at least one separation layer (5) for the fluid. The invention is characterised in that the support comprises variable partial clogging (c) which extends from the inner surface (4) of the support, comprising the separation surface. According to the invention, the aforementioned clogging creates an average porosity gradient on a section (8) of the support (2), extending from the inner surface (4) thereof and having a given constant section (e), the minimum average porosity being located at the inlet (6) and the maximum average porosity being located at the outlet (7).

[Suite sur la page suivante]



eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abstré :** Membrane pour la filtration tangentielle d'un fluide, ladite membrane comportant un support poreux (2) délimitant au moins un canal de circulation (3) pour le fluide circulant dans un sens donné (f) entre une entrée (6) et une sortie (7), la surface interne (4) du support poreux (2) délimitant le canal (3) étant recouverte par au moins une couche de séparation (5) pour le fluide, caractérisée en ce que le support présente un colmatage (c) partiel variable s'étendant à; partir de la surface interne (4) du support (2) sur laquelle la couche de séparation (5) est déposée, cedit colmatage créant, sur une tranche (8) du support (2) d'épaisseur constante donnée (e) s'étendant à partir de la surface interne (4) du support (2), un gradient de porosité moyenne, la porosité moyenne minimale étant située à l'entrée (6) et la porosité moyenne maximale à la sortie (7).

MEMBRANE POUR FILTRATION TANGENTIELLE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne le domaine technique de la séparation tangentielle mettant en œuvre des éléments de séparation appelés généralement membranes réalisées à partir de matériaux inorganiques et constituées d'un support poreux délimitant au moins un canal de circulation pour un milieu fluide, sur la surface duquel est déposée au moins une couche séparatrice dont la nature et la morphologie sont adaptées pour assurer la séparation des molécules ou des particules contenues dans le milieu fluide à traiter.

L'objet de l'invention vise, plus précisément, la réalisation d'un support poreux.

L'objet de l'invention trouve une application particulièrement avantageuse dans le domaine de la nanofiltration, l'ultrafiltration, la microfiltration, la filtration ou l'osmose inverse.

D'une manière classique, une membrane se définit par l'association d'un support poreux en matière inorganique, telle qu'en céramique, et d'une ou plusieurs couches séparatrices en matière inorganique déposées sur la surface de chaque canal de circulation et liées entre elles et au support, par frittage. Ces membranes peuvent adopter différentes géométries. Le rôle des couches est d'assurer la séparation des espèces moléculaires ou particulières, tandis que le rôle du support est de permettre, par sa résistance mécanique, la réalisation de couches de faible épaisseur.

Dans l'état de la technique, il est connu de nombreuses membranes réalisées à partir d'éléments de filtration à caractère tubulaire ou plan. Dans le domaine des membranes tubulaires, le support poreux rigide est de forme allongée en présentant une section transversale droite polygonale ou circulaire. Le support poreux est aménagé pour comporter au moins un et de préférence une série, de canaux parallèles entre eux et à l'axe longitudinal du support poreux, en présentant chacun une forme cylindrique. Les canaux communiquent, d'un côté, avec une chambre d'entrée pour le milieu fluide à traiter et, de l'autre côté, avec une chambre de sortie. La surface des canaux est recouverte d'au moins une couche séparatrice assurant la séparation des molécules ou des particules contenues dans le milieu fluide circulant à l'intérieur des canaux, selon un sens donné, d'une extrémité des canaux dite d'entrée à l'autre

extrémité dite de sortie. Une telle membrane réalise, par effet tamis, une séparation des espèces moléculaires ou particulières du produit à traiter, dans la mesure où toutes les particules ou molécules supérieures au diamètre des pores de la membrane sont arrêtées. Durant la séparation, le transfert du fluide s'effectue à travers la couche
5 séparatrice, puis le fluide se répand dans la perméabilité du support pour se diriger vers la surface extérieure du support poreux. La partie du fluide à traiter ayant traversé la couche de séparation et le support poreux est appelée perméat et se trouve récupérée par une chambre de collecte entourant la membrane.

Dans le domaine technique des membranes à caractère plan, le support poreux
10 se présente sous la forme d'un bloc dans lequel est aménagé au moins un, et en général une série de canaux superposés présentant chacun une section droite transversale polygonale généralement rectangulaire. La surface des canaux est recouverte d'au moins une couche séparatrice.

Suivant le principe de la filtration tangentielle, le fluide à traiter circule à
15 grande vitesse sur la surface des canaux afin de générer une contrainte de cisaillement qui redisperse les matières déposées sur cette surface. Il apparaît ainsi un frottement du fluide sur la surface des canaux conduisant à l'existence d'une perte de charge qui varie linéairement en fonction de la longueur des canaux. Cette perte de charge dépend de paramètres dimensionnels tels que la longueur de la membrane, de
20 son diamètre hydraulique et de paramètres expérimentaux, tels que la vitesse de circulation, la viscosité et la masse volumique du fluide à traiter.

Comme la force agissante de la filtration est une pression, il apparaît une variation décroissante de la pression du fluide à traiter le long des canaux. Un tel gradient de pression modifie l'écoulement transversal du perméat qui traverse la
25 couche séparatrice, puis le corps poreux. Le débit du perméat est donc variable le long de la membrane. Ce gradient du débit du perméat conduit à une hétérogénéité de la séparation réalisée par la membrane faisant apparaître des régimes de séparation différents le long des canaux.

Pour tenter de remédier à ces inconvénients, le brevet US 4 105 547 décrit un
30 appareil de filtration tangentielle mettant en œuvre un système de compensation de la perte de charge longitudinale. Un tel système consiste à assurer la circulation du perméat tangentiellement à l'extérieur de la membrane, dans le même sens que le

fluide à traiter circulant tangentiellement dans les canaux. La perte de charge de l'écoulement du perméat est identique à celle du fluide à traiter. Il apparaît donc une compensation entre les deux pertes de charge, de sorte que la pression est la même en tout point le long des canaux.

5 Le brevet EP 0 333 753 est une amélioration de ce système. Il consiste à disposer dans le compartiment perméat des billes dans le but d'obtenir des pertes de charges identiques à celle du liquide à traiter avec un débit très faible de circulation.

Néanmoins, de tels appareils présentent l'inconvénient de nécessiter la mise en œuvre d'une boucle de recirculation du perméat, ce qui complique considérablement la fabrication et accroît le coût énergétique lié au fonctionnement de cette boucle
10 supplémentaire.

Pour remédier à ces inconvénients, le brevet EP 0 870 534 B1 propose un support macroporeux dont la porosité externe est modifiée, de manière à faire apparaître un gradient de porosité tout le long de ce support. Ce gradient de porosité
15 fait apparaître un gradient de perméabilité. En raison de la variation de la pression, le débit de perméat qui traverse la membrane devient constant. Si une telle solution permet de modifier uniquement le support, cette technique présente l'inconvénient de réduire la porosité externe du support facilitant ainsi l'accumulation des molécules ou des particules qui ont traversé la couche séparatrice et qui, statistiquement, peuvent
20 être arrêtées par la partie du support à porosité réduite. Pratiquement, le diamètre des pores suivant une section droite transversale d'un tel support augmente puis diminue à sa périphérie, de sorte qu'il apparaît un risque d'accumulation pour les molécules ou particules. Une telle accumulation est susceptible de conduire à la destruction du support. Par ailleurs, la réduction de la porosité est effectuée uniquement sur la
25 couronne externe du support poreux. Ainsi, la porosité du support, dans sa partie interne adjacente à la couche de séparation, n'est pas réduite. Aussi, durant l'opération de séparation, la pression à l'intérieur des canaux décroît selon le sens d'écoulement du fluide à traiter. Le perméat, après avoir traversé la couche séparatrice, se répand dans la porosité interne et s'écoule vers l'extérieur en
30 recherchant une zone nécessitant moins d'énergie. Le perméat s'écoule alors principalement par la partie du support la plus poreuse. Dans ces conditions, le

gradient de porosité ainsi réalisé conduit à l'apparition de débits de perméat hétérogènes suivant la longueur de la membrane.

La demande de brevet EP 1 074 291 propose une solution permettant d'obtenir un débit de perméat homogène tout le long de la membrane. Cette solution consiste à
5 déposer sur le support macroporeux une couche de séparation présentant un gradient d'épaisseur diminuant selon le sens de circulation du fluide à traiter. Dans ce cas, le support permet d'assurer la résistance mécanique sans participer à la résistance hydraulique de la membrane, tandis que la couche de séparation définit la perméabilité sans participer à la résistance mécanique.

10 L'objet de l'invention vise donc à proposer une autre solution permettant de remédier aux inconvénients énoncés ci-dessus en proposant une membrane de filtration tangentielle, adaptée pour obtenir un flux de perméat plus homogène le long de la membrane et ne présentant pas de zone fragile où s'accumulent des espèces du fluide à traiter, retenues par la membrane. La solution proposée par l'invention
15 consiste à modifier le support poreux sur sa partie adjacente à la couche de séparation pour le faire participer à la perméabilité de la membrane.

Pour atteindre un tel objectif, la membrane pour filtration tangentielle d'un fluide à traiter selon l'invention, comporte un support poreux délimitant au moins un canal de circulation pour le fluide à traiter circulant dans un sens donné entre une
20 entrée et une sortie, la surface interne du support poreux délimitant le canal étant recouverte par au moins une couche de séparation pour le fluide à traiter, une fraction appelée perméat traversant la couche de séparation et le support poreux. Le support présente un colmatage partiel variable s'étendant à partir de la surface interne du support sur laquelle la couche de séparation est déposée. Cedit colmatage crée, sur
25 une tranche du support d'épaisseur constante donnée s'étendant à partir de la surface interne du support, un gradient de porosité moyenne, selon le sens de circulation du fluide à traiter, la porosité moyenne minimale étant située à l'entrée et la porosité moyenne maximale à la sortie.

L'objet de l'invention vise également à proposer un procédé de fabrication
30 d'une membrane pour filtration tangentielle d'un fluide. Conformément à l'invention, un tel procédé comprend une étape consistant à modifier le support poreux par pénétration, à partir de la surface interne du support poreux délimitant le canal de

circulation, de particules inorganiques de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen d_p des pores du support, de façon à obtenir sur une tranche d'épaisseur constante donnée s'étendant à partir de la surface interne du support, un gradient de porosité moyenne, selon le sens de circulation du fluide à traiter, la porosité moyenne minimale étant située à l'entrée et la porosité moyenne maximale à la sortie.

Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous en référence aux dessins annexés qui montrent, à titre d'exemples non limitatifs, des formes de réalisation et de mise en oeuvre de l'objet de l'invention.

La fig. 1 est une vue en coupe transversale d'un exemple de réalisation d'une membrane conforme à l'invention.

La fig. 2 est une vue en coupe longitudinale, d'une membrane prise sensiblement selon les lignes II-II de la fig. 1.

La fig. 3 est une vue analogue à la fig. 2 illustrant une autre variante d'une membrane selon l'invention.

Les fig. 4 à 16 sont des tableaux donnant les mesures expérimentales, respectivement, pour une membrane de l'art antérieur et pour des membranes conformes à l'invention.

En préalable à la description de l'invention, il y a lieu de donner un certain nombre de définitions.

La porosité désigne le volume des pores du support par rapport au volume total apparent du support. La porosité est mesurée, par exemple, par porométrie mercure. Il s'agit d'un appareil qui envoie du mercure sous pression dans un échantillon poreux. Cet appareil donne la distribution des diamètres de pores mais également la porosité du corps poreux.

L'existence d'un gradient de porosité moyenne sur une tranche volumique d'épaisseur constante donnée signifie que, si cette tranche d'épaisseur constante est divisée en une série de volumes élémentaires égaux correspondant à des tronçons s'étendant transversalement par rapport à l'axe longitudinal de la tranche, la porosité moyenne de ces volumes élémentaires varie lorsque l'on se déplace le long de l'axe longitudinal de cette tranche.

La densité de flux par unité de pression et la perméabilité d'un support poreux traduisent la facilité qu'un milieu fluide a à traverser ledit support. La densité de

flux, au sens de l'invention, désigne la quantité en m^3 de perméat traversant l'unité de surface (en m^2) de support par unité de temps (en s). La densité de flux par unité de pression est donc mesurée en $m^3/m^2/s/Pa \times 10^{-12}$.

La perméabilité, au sens de l'invention, correspond à la densité de flux par
5 unité de pression ramenée à l'épaisseur et est exprimée en $m^3/m^2/s/m/Pa \times 10^{-12}$.

Tel que cela ressort des fig. 1 et 2, la membrane de filtration 1 conforme à l'invention est adaptée pour assurer la séparation ou la filtration de molécules ou de particules contenues dans un milieu fluide, de préférence liquide, de natures diverses, comportant une phase solide ou non. Dans l'exemple de réalisation illustré, la
10 géométrie de la membrane de filtration 1 est de type tubulaire. Selon cet exemple, la membrane de filtration 1 comporte un support poreux 2 rigide inorganique, constitué dans une matière dont la résistance au transfert est adaptée à la séparation à effectuer. Le support poreux 2 est réalisé à partir de matériaux inorganiques, tels que des oxydes métalliques, du carbone ou des métaux. Dans cet exemple de réalisation, le
15 support poreux 2 est réalisé sous une forme allongée s'étendant selon un axe central longitudinal A. Le support poreux 2 possède une section droite transversale polygonale ou, comme dans l'exemple illustré aux fig. 1 et 2, une section transversale circulaire. Le support poreux 2 présente ainsi une surface externe 2₁ cylindrique de section circulaire.

20 Le support poreux 2 est aménagé pour comporter au moins un et, dans l'exemple illustré, un canal 3 réalisé parallèlement à l'axe A du support. Dans l'exemple illustré, le canal présente une section droite transversale à l'axe A du support, de forme cylindrique. Le canal 3 présente une surface interne 4 recouverte par au moins une couche de séparation 5, destinée à être en contact avec le milieu
25 fluide à traiter, circulant à l'intérieur du canal 3 selon un sens de circulation représenté par les flèches f permettant de déterminer une entrée 6 et une sortie 7 pour une telle membrane fonctionnant en mode tangentiel. La nature de la ou des couches séparatrices 5 est choisie en fonction du pouvoir de séparation ou de filtration à obtenir et forme, avec le support poreux 2, une liaison intime de façon que la
30 pression provenant du milieu liquide soit transmise au support poreux 2. Cette ou ces couches peuvent être déposées à partir, par exemple, de suspensions contenant au moins un oxyde métallique classiquement utilisé dans la production des éléments de

filtration minéraux. Cette ou ces couches sont soumises après séchage à une opération de frittage qui permet de les consolider et de les lier entre elles ainsi qu'au support poreux 2. Une partie du milieu fluide traverse la couche séparatrice 5 et le support poreux 2, de sorte que cette partie traitée du fluide, appelée perméat, s'écoule par la surface externe 2₁ du support poreux.

Conformément à l'invention, la partie du support 2 adjacente à la couche de séparation 5 est modifiée par rapport au reste du support. Au voisinage de la couche de séparation 5, le support 2 présente, un colmatage partiel variable qui s'étend, le long du support, à partir de la surface interne 4 du support 2 sur laquelle la couche de séparation 5 est déposée. Ce colmatage est dit « partiel », car le support n'est pas totalement colmaté puisqu'il laisse passer le perméat. Ce colmatage est dit « variable » car il varie lorsque l'on se déplace le long du support 2 et crée ainsi, sur une tranche 8 d'épaisseur constante donnée e s'étendant à partir de la surface interne 4 du support 2, un gradient de porosité moyenne, selon le sens de circulation f du fluide à traiter. La partie de la tranche 8 la plus colmatée présentant la porosité moyenne la plus faible est située à l'entrée 6 de la membrane, tandis que la partie la moins colmatée présentant la porosité moyenne la plus importante est située à la sortie 7 de la membrane. Par conséquent, la densité de flux par unité de pression augmente le long du support 2, entre l'entrée 6 et la sortie 7. Aussi, le débit de perméat traversant la couche de séparation 5 et le support poreux 2 est constant le long de la membrane, dans la mesure où le gradient de porosité moyenne et donc le gradient de densité de flux par unité de pression varient de manière inversement proportionnelle à la pression exercée par le milieu fluide à séparer. En effet, la pression du fluide à traiter diminue selon le sens de circulation f du fluide, à savoir de l'entrée 6 jusqu'à la sortie 7 de la membrane. Le gradient de densité de flux par unité de pression de la couche est donc choisi de manière à obtenir un débit de perméat constant sur toute la longueur de la membrane.

De plus, l'invention présente un autre intérêt. A l'intérieur du support décrit dans le brevet EP 0 870 534 B1, le diamètre moyen des pores augmente puis diminue lorsque l'on se déplace transversalement au sens de circulation du fluide, de la couche de séparation vers la surface externe du support, favorisant ainsi des zones d'accumulation. Au contraire, selon l'invention la porosité moyenne du support

augmente au sein du support 2, et en particulier au sein de la tranche 8, quand on se déplace, transversalement au sens de circulation f du fluide à traiter, de la surface interne 4 du support 2 vers la surface externe 2_1 de ce dernier.

Le gradient de porosité moyenne est réalisé par pénétration à partir de la surface interne 4 du support 2 de particules de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen des pores du support 2, ce qui permet d'obtenir un colmatage c partiel de la tranche 8 du support 2. Cette tranche 8 s'étend à partir de la surface interne 4 du support 2 destinée à recevoir la couche de séparation 5. La tranche 8 est une tranche volumique d'épaisseur constante e . Tel que présenté à la fig.2, l'épaisseur e correspond à la profondeur maximale du colmatage c , profondeur déterminée à partir de la surface interne 4 du support 2 sur laquelle la couche de séparation 5 est déposée. Ce colmatage c correspondant à la pénétration des particules s'effectue sur une profondeur p qui dépend de la taille, c'est à dire du diamètre des particules, et des conditions expérimentales de pénétration. En général, la profondeur p de la pénétration n'excède pas quelques dizaines de μm , valeur atteinte pour les particules les plus fines.

L'existence d'un gradient de porosité moyenne sur la tranche 8 d'épaisseur constante e signifie que, si cette tranche 8 est divisée en une série de volumes élémentaires égaux correspondant à des tronçons s'étendant transversalement par rapport au sens f de circulation du fluide, la moyenne des porosités obtenue pour ces volumes élémentaires augmente lorsque l'on se déplace longitudinalement dans le sens de circulation f du fluide à traiter.

L'existence d'un gradient de porosité moyenne croissant au niveau de la tranche 8 définie ci-dessus se traduira par l'existence d'un gradient de densité de flux par unité de pression croissant le long du support 2.

La présence des particules à l'intérieur de la porosité du support peut avoir deux effets :

- le premier correspond à une réduction de la porosité du support,
- le deuxième à une diminution du diamètre moyen des pores du support.

Ces deux effets ont chacun pour conséquence de réduire la densité de flux par unité de pression du support.

Pour obtenir un gradient de densité de flux par unité de pression le long du support 2, entre l'entrée 6 de la membrane fonctionnant en mode tangentiel et sa sortie 7, l'invention prévoit de faire varier :

- soit la profondeur p de pénétration des particules le long de la membrane.
- 5 Dans ce cas, les particules utilisées ont toutes le même diamètre moyen, la variation de la profondeur p de pénétration étant acquise par modification des paramètres du dépôt,
- soit la porosité et le diamètre moyen des pores du support après pénétration.
- Dans ce cas, des particules de granulométrie différentes sont utilisées, la
- 10 pénétration des particules les plus fines étant réalisées après celles des particules les plus grosses,
- soit par l'association des deux méthodes ci-dessus.

Selon une première variante de l'invention, la porosité moyenne peut augmenter sensiblement de manière continue le long de la tranche 8 d'épaisseur

15 constante e entre l'entrée 6 et la sortie 7. Dans ce cas, la densité de flux par unité de pression augmente également de manière sensiblement continue entre l'entrée 6 et la sortie 7.

Tel que cela ressort plus précisément de l'exemple illustré à la fig. 2, ce gradient de porosité moyenne peut être obtenu en faisant pénétrer des particules à

20 partir de la surface interne 4 du support selon une profondeur p qui diminue sensiblement de manière continue, selon le sens de circulation f du fluide à traiter. Il est à noter que sur les figures, le rapport dimensionnel entre la couche de séparation 5, la tranche 8 et le support poreux 2 n'est pas respecté : la couche de séparation 5 et la tranche 8 ont été représentées avec des échelles plus grandes, afin d'illustrer l'objet

25 de l'invention.

Selon une autre variante, la porosité moyenne peut augmenter, sur la tranche 8 du support 2 d'épaisseur constante e , par paliers P_i . Dans ce cas, la densité de flux par unité de pression augmente également par paliers P_i entre l'entrée 6 et la sortie 7.

Dans le cas d'une augmentation par paliers, la longueur des tronçons prise

30 selon le sens de circulation f correspondant au volume élémentaire pour la mesure de la porosité moyenne et de la densité de flux par unité de pression correspond à la longueur des paliers P_i . La fig. 3 illustre le cas où ce gradient de porosité moyenne

est dû à un colmatage c , correspondant à une pénétration de particules selon un gradient de profondeur p . La profondeur p diminue par paliers P_i , selon le sens f de circulation du fluide à traiter, entre l'entrée 6 et la sortie 7. Dans l'exemple illustré, il existe quatre paliers P_1 à P_4 correspondant à quatre profondeurs p de pénétration. La

5 profondeur p de pénétration sur le palier P_1 situé à l'entrée 6 est supérieure à la profondeur de pénétration du palier P_2 le plus proche et ainsi de suite pour les autres paliers consécutifs. Dans l'exemple illustré, la profondeur p de pénétration est constante pour chaque palier. Il pourrait également être prévu que la profondeur p de pénétration diminue progressivement sur chaque palier, dans le sens de circulation f ,

10 avec un saut de profondeur au niveau de la jonction entre deux paliers consécutifs. Lesdits paliers sont, de préférence, tous de longueur prise selon le sens de circulation sensiblement identique.

Il est à noter que les exemples décrits ci-dessus concernent une membrane monocanal comportant un canal de forme cylindrique de section droite transversale

15 sensiblement ovoïde. Bien entendu, l'objet de l'invention peut être mis en oeuvre sur des membranes comportant un ou plusieurs canaux de formes variées et diverses. Dans le même sens, il est clair que l'objet de l'invention peut être appliqué à une membrane comportant au moins un canal 3 de section transversale polygonale, aménagé dans un bloc poreux afin de constituer une membrane du type plane. Dans

20 ce type de membrane, le support poreux 2 comporte une série de canaux 3 superposés présentant chacun une section droite transversale rectangulaire et dont les parois sont recouvertes d'une couche séparatrice 5. Dans le cas de membranes comportant plusieurs canaux, le support présente un colmatage partiel tel que ci-dessus défini, à proximité de chaque surface interne 4 délimitant un canal 3. Le

25 support présente donc une porosité modifiée, sur le volume adjacent à la surface interne 4, volume situé soit entre un canal 3 et la surface externe 2₁ du support, soit entre deux canaux 3.

L'objet de l'invention vise également à proposer un procédé pour réaliser une membrane de filtration 1 telle que décrite ci-dessus. Un tel procédé comprend une

30 étape consistant à modifier le support poreux 2 par pénétration, à partir de la surface interne 4 dudit support, de particules inorganiques, de diamètre moyen inférieur au

diamètre moyen dp des pores du support 2. Cette pénétration est réalisée de façon à obtenir, sur la tranche 8 d'épaisseur constante e , un gradient de porosité moyenne, selon le sens de circulation du fluide à traiter, la porosité moyenne minimale étant située à l'entrée et la porosité moyenne maximale à la sortie.

- 5 Par diamètre moyen inférieur au diamètre moyen dp des pores du support 2, on entend de préférence que le diamètre moyen des particules inorganiques est compris entre $dp/100$ et $dp/2$.

La pénétration des particules à l'intérieur du support 2 est réalisée à l'aide d'une suspension défloculée de telles particules. La défloculation de la suspension
10 est nécessaire afin d'éviter la formation d'agglomérats de particules et donc conserver des particules sous une forme individualisée capables de pénétrer à l'intérieur des pores du support. La suspension présente, de façon avantageuse, une faible viscosité.

De telles particules sont constituées d'un matériau inorganique tel que des
15 oxydes métalliques, le matériau inorganique constitutif des particules inorganiques pouvant être identique à celui constituant le support et/ou la couche de séparation 5.

L'étape de pénétration est suivie d'une étape de frittage qui permet de regrouper les particules présentes dans les pores du support solide 2 entraînant un grossissement et un amalgame desdites particules et fixant le colmatage du support
20 poreux 2. Pour réaliser un colmatage c partiel variable créant, selon le sens de circulation du fluide à traiter, un gradient de porosité moyenne, la porosité moyenne minimale étant située à l'entrée et la porosité moyenne maximale à la sortie, il convient d'effectuer une pénétration variable de particules inorganiques au sein de la tranche 8 du support poreux.

25 La description qui suit vise un procédé pour réaliser une membrane telle qu'illustrée à la fig. 2. Dans ce cas, la pénétration de particules de même granulométrie est réalisée à l'intérieur des pores de la tranche 8 sur une profondeur p mesurée à partir de la surface interne 4 du support 2 qui diminue selon le sens de circulation f du fluide à traiter. Une telle pénétration variable en fonction de la
30 longueur du support peut être réalisée par la méthode de l'engobage. Cette méthode consiste à disposer le support poreux 2 verticalement et à remplir le canal 3 avec une suspension défloculée de particules inorganiques de diamètre moyen inférieur au

diamètre moyen d_p des pores du support par l'intermédiaire d'une pompe de type péristaltique et à vitesse de rotation variable. Le temps de remplissage du canal est appelé T_r . Le temps pendant lequel le support est maintenu rempli avec la suspension par action sur la vitesse de rotation de la pompe est appelé T_a . Le support
 5 est ensuite vidé par inversion du sens de rotation de la pompe, le temps de vidange étant appelé T_v . Les trois temps T_r , T_a , T_v définissent le temps de contact T_c entre chaque point de la surface interne 4 du support 2 et la suspension.

En un point x de la surface interne 4 du support 2 situé à une hauteur h , le temps de contact T_c avec la suspension est égal à :

10
$$T_c = (T_r + T_a + T_v) - S_s / Q_{pr} * h - S_s / Q_{pv} * h \quad (I)$$

Où :

T_r = temps de remplissage

T_a = temps d'attente tube plein

T_v = temps de vidange

15 T_c = temps de contact

Q_{pr} = débit de la pompe durant le remplissage

Q_{pv} = débit de la pompe durant la vidange

S_s = section des canaux

h = hauteur de remplissage

20 La profondeur p de pénétration des particules à l'intérieur du support dépend du temps de contact T_c entre le support poreux 2 et la suspension. Aussi, il est prévu de vider les canaux 3 progressivement, en vue d'obtenir un temps de contact T_c entre la suspension de particules et le support 2 qui augmente progressivement et de façon sensiblement continue entre le haut du support correspondant à la sortie 7 et le bas du
 25 support correspondant à l'entrée 6. Il peut ainsi être obtenu une profondeur p de pénétration qui augmente à partir de l'extrémité haute jusqu'à l'extrémité basse du support. Ainsi, en utilisant différentes valeurs du temps de contact T_c , en jouant sur T_r , T_a et T_v selon la relation (I), il est possible de choisir la masse des particules inorganiques pénétrant à l'intérieur du support 2.

30 Pour réaliser une membrane telle qu'illustrée à la Fig. 3, un procédé peut consister à diviser le canal 3 en une série de tronçons P_i de longueur sensiblement égale, par exemple au nombre de quatre P_1 à P_4 dans l'exemple illustré. La surface

du canal 3 est ensuite mise en contact avec une suspension défloculée de particules de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen d_p des pores du support. D'une manière classique et bien connue, la profondeur p de pénétration est contrôlée par les paramètres de concentration de la suspension et du temps de contact entre la suspension et le support poreux 2. Pour une même suspension, le temps de contact sera diminué du palier P_4 au palier P_1 .

Une autre technique permettant d'obtenir un colmatage c variable est d'effectuer des pénétrations successives de particules inorganiques présentant des diamètres moyens différents, ces diamètres devant toujours être inférieurs au diamètre moyen des pores du support. En particulier, deux pénétrations successives peuvent être réalisées, une première à l'aide de particules inorganiques dont le diamètre moyen d_1 est compris entre $d_p/100$ et $d_p/2$, puis une deuxième réalisée avec des particules inorganiques dont le diamètre moyen d_2 est compris entre $d_1/100$ et $d_1/2$.

Bien entendu, la fabrication d'un support poreux comportant un colmatage partiel variable s'étendant à partir de la surface interne 4 peut être réalisée par d'autres procédés que ceux décrits ci-dessus. En choisissant le colmatage et donc la valeur du gradient de porosité moyenne et de densité de flux par unité de pression de la tranche 8 en fonction de la valeur du gradient de la pression du fluide à traiter circulant dans le canal 3, un débit de perméat sensiblement constant le long du canal 3 de circulation pourra être obtenu.

Par ailleurs, selon un autre aspect de l'invention, il peut être prévu d'utiliser pour le colmatage des particules inorganiques identiques en dimension et en composition à celles utilisées pour la fabrication de la couche de séparation 5. L'invention prévoit alors de réaliser pendant l'opération de pénétration des particules, un dépôt à la surface interne 4 de ce support 2. Dans ces conditions, le colmatage du support et le dépôt de la couche de séparation 5 sont réalisés simultanément. Dans ce cas, la couche de séparation 5 pourra présenter une épaisseur diminuant selon le sens de circulation f du fluide à traiter, comme décrit dans EP 1 074 291.

Par contre, si les particules utilisées pour le colmatage sont différentes de celles utilisées pour la fabrication des couches séparatrices, l'invention prévoit alors

d'éviter la formation d'un dépôt à la surface interne 4 du support poreux 2, lors de la pénétration des particules inorganiques à l'intérieur du support 2.

Dans les exemples qui suivent, un support monocanal de diamètre externe 10 mm et de diamètre interne 6 mm et de longueur 1200 mm est utilisé. Ce support poreux possède un diamètre moyen équivalent de pores de 5 μm .

Sur les parois du canal, on réalise tout d'abord un dépôt d'une suspension d'oxyde de titane qui permet après frittage d'obtenir un diamètre moyen équivalent pour ce dépôt de 1,5 μm .

Afin d'analyser l'homogénéité du dépôt, la membrane ainsi réalisée est découpée en 12 tronçons de longueur 10 cm, lesquels sont mesurés en perméabilité à l'eau. Cette membrane a été réalisée à titre de référence, en l'absence de colmatage.

Le tableau selon la Fig. 4 présente à partir d'eau comme fluide :

- la densité de flux par unité de pression mesurée pour chaque tronçon,
- l'épaisseur de la couche de diamètre moyen équivalent des pores de 1,5 μm ,
- la perméabilité de la couche déterminée en prenant pour le support une valeur de la densité de flux par unité de pression de $6,9 \times 10^{-8}$.

Les valeurs présentées dans ce tableau montrent que les tronçons sont relativement homogènes en densité de flux, en épaisseur de couche et donc en perméabilité.

Les pertes de charges du fluide circulant à l'intérieur d'une membrane telle que ci-dessus d'une longueur de 1178 mm en fonction de la vitesse de circulation sont présentées dans le tableau de la Fig. 5.

A titre de référence, les débits de filtrat de cette membrane en fonction de la position du prélèvement sur la membrane sont également donnés. Ces mesures sont réalisées avec un appareil composé d'un carter TAMI CéRAM Inside ref CLC120100100 tronçonné en quatre parties égales. Sur chacune des parties sont disposées :

- des sorties perméat à proximité de chaque extrémité,
- des raccords clamps DN 38 aux entrées/sorties disponibles de chaque tronçon.

Les joints qui permettent de faire l'étanchéité sur les raccords clamps sont particuliers en ce qu'ils comportent un trou de diamètre 9,5 mm en leurs centres. Les quatre carters sont reliés ensemble par l'intermédiaire de leurs joints particuliers.

La membrane de 1178 mm de long est disposée à l'intérieur de ces quatre
5 carters, et l'ensemble est ensuite relié à une pompe permettant d'obtenir des débits de circulation compris entre 100 et 500 l/h correspondants à des vitesses respectives de 1 et 5 m/s. Dans ces conditions et par l'intermédiaire des sorties perméats de chaque carter, le débit de perméat est mesuré pour chacun des carters. Le tableau de la Fig. 6 définit les conditions expérimentales et donne les valeurs de débit de filtrat obtenues.

10 Il apparaît que, quelle que soit la vitesse de circulation, le débit du tronçon dépend de la valeur de la pression. Cette dernière est la conséquence de la perte de charge de l'écoulement du fluide à l'intérieur de la membrane. Le rapport du débit du tronçon d'entrée sur le débit du tronçon de sortie augmente avec la vitesse de circulation pour atteindre la valeur 1,82 à une vitesse de 5 m/s.

15 La description qui suit vise à fournir trois exemples de réalisation de membrane conforme à l'invention.

Exemple de réalisation 1 selon l'invention

Cet exemple correspond à la pénétration à l'intérieur du support 2 d'une
20 suspension de particules qui peut également servir à réaliser une couche de séparation 5.

Une suspension de particules d'oxyde de titane dont la granulométrie est de 0,5 μm est préparée. Cette suspension est défloculée à l'aide d'un agent spécifique appelé COATEX qui sépare les particules entre-elles et supprime toute
25 sédimentation. Aucun liant organique n'est ajouté afin d'obtenir une viscosité très basse.

Des supports monocanaux de diamètre externe 10 mm et de diamètre interne 6 mm et de longueur 1200 mm sont utilisés. Ces supports poreux possèdent un diamètre moyen équivalent des pores de 5 μm et ils sont identiques à celui pris
30 précédemment comme référence. Ces supports sont alors soumis à une opération d'engobage. Les valeurs de T_r , T_a et T_v utilisées sont indiquées dans le tableau de la Fig. 7. Pour chaque triplet de valeurs de $T_r/T_a/T_v$, deux supports sont modifiés par

pénétration de la suspension puis après séchage, sont calcinés à une température de l'ordre de 1100 °C. Les supports ainsi modifiés sont définis par leur triplet de valeurs **Tr/Ta/Tv**, soit par exemple 10/10/40.

Le premier support modifié de chaque série est mesuré en perméabilité à l'eau
5 par l'intermédiaire du carter utilisé ci-dessus. Une seule vitesse (5 m/s) a été utilisée pour ces mesures.

Le deuxième support modifié est découpé de manière à faire des prélèvements sous la forme de minces tronçons (2 à 3 mm de hauteur) à des longueurs de 0 mm, 300 mm, 500 mm, 700 mm et 1178 mm. Ces tronçons sont destinés à la mesure de la
10 pénétration à l'intérieur du support ainsi que de l'épaisseur du dépôt existant sur la surface interne 4 du support, si un tel dépôt existe.

Le tableau de la **Fig. 8** présente les valeurs de débit selon les tronçons.

Les tronçons sont numérotés de 1 à 4, le n° 1 correspondant au bas du support durant l'opération d'engobage. Ces résultats montrent que, pour les membranes selon
15 l'invention, par rapport à la référence ci-dessus, le débit par tronçon s'est considérablement uniformisé en fonction de l'ordre du tronçon. Ces résultats sont la conséquence directe du gradient de densité de flux par unité de pression qui vient compenser le gradient de pression existant le long du canal.

Les mesures de la pénétration des particules à l'intérieur de la porosité du
20 support ont été effectuées sur les tronçons de faibles épaisseurs prélevés aux longueurs 0 mm, 300 mm, 700 mm et 1178 mm. Ces tronçons de faibles épaisseurs ont été remplis avec de la résine d'enrobage puis polis afin d'observer sur un seul plan la pénétration des particules à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Le tableau de la **Fig. 9** présente les mesures de pénétration des particules dans
25 le support ainsi que l'épaisseur des couches. L'examen de ce tableau conduit à constater que les particules ont effectivement pénétré à l'intérieur de la porosité du support à partir de sa surface interne 4 et que la profondeur de pénétration est bien la conséquence du temps de contact avec la suspension. Comme indiqué précédemment, le temps de contact en un point du support dépend de la hauteur de ce
30 point. Les résultats montrent que la profondeur de pénétration varie comme ce temps de contact et que l'on obtient ainsi un gradient de profondeur de pénétration donc de

densité de flux par unité de pression et de porosité favorisant ainsi l'homogénéité des débits de perméats.

Quand la profondeur de pénétration devient importante, les particules ne peuvent plus progresser au sein du support. Le support peut être considéré comme colmaté. Mais, comme l'aspiration capillaire se maintient, les particules continuent à arriver à la surface du support et constitue un dépôt. C'est ce que montre les valeurs de l'épaisseur de la couche correspondant à ce dépôt qui sont égales à zéro quand le temps de contact est faible, puis deviennent positives et mêmes importantes pour des valeurs élevées de ce temps de contact. Le dépôt peut correspondre à la couche de séparation 5 de la membrane.

Exemple de réalisation 2 selon l'invention :

Dans cet exemple, les particules inorganiques utilisées pour l'étape de pénétration ne peuvent pas servir à réaliser une couche de séparation 5. Dans ce cas, l'invention évite la formation d'un dépôt.

Des supports monocanaux de diamètre externe 10 mm et de diamètre interne 6 mm et de longueur 1200 mm sont utilisés. Ces supports poreux possèdent un diamètre moyen équivalent des pores de 5 μ m et ils sont identiques à celui pris précédemment comme référence.

Les particules inorganiques utilisées sont des particules d'oxyde de titane, possédant un diamètre moyen de particules de 1 μ m. Ce diamètre est obtenu après un broyage énergétique dans une jarre contenant des boulets de diamètre 5 mm en alumine. Ces particules sont défloculées par l'intermédiaire d'un adjuvant de la famille des COATEX. La suspension ne contient aucun liant organique et la concentration de particules est inférieure à 50 g/l. Les valeurs de ces deux paramètres sont destinées à obtenir une viscosité très basse.

Les supports sont modifiés par engobage à l'aide de cette suspension, selon les conditions expérimentales du dépôt définies dans le tableau de la Fig. 10.

Dans cette série de réalisation de pénétration de particules au sein du support 2, la vitesse de vidange a été augmentée de manière significative, afin de réaliser une contrainte de cisaillement à la paroi de la membrane et ainsi éroder le dépôt qui

pourrait avoir tendance à se former. Les trois temps 10s, 5s et 3s de vidange correspondent respectivement à des vitesses de 0,117 m/s, 0,234 m/s et 0,39 m/s.

Trois supports sont réalisés pour chaque triplet Tr/Ta/Tv. Ces supports modifiés sont calcinés à 1100 °C, puis deux d'entre eux subissent les mêmes
5 prélèvements et mesures que dans l'exemple de réalisation 1 ci-dessus, le troisième étant destiné à recevoir un dépôt de couche séparatrice 5 pour le transformer en membrane.

Le tableau de la Fig. 11 présente les valeurs de débits mesurées sur ces supports modifiés. Les valeurs de débit obtenues par cette méthode sont moins
10 homogènes qu'avec la méthode précédente mais elles restent bien meilleures que celles de la référence. La vitesse de vidange améliore l'homogénéité des débits et représente donc un paramètre important. Les profondeurs des différentes pénétrations ainsi que les épaisseurs des dépôts s'ils existent ont été déterminées selon la méthode précédente. Le tableau de la Fig. 12 présente les résultats obtenus. Ce tableau montre
15 que la pénétration des particules de 1 µm est moins importante que celle de l'exemple précédent avec des particules de 0,5 µm. Quelle que soit le type de support modifié, la pénétration dans le bas de ce dernier est toujours plus importante que dans le haut, créant ainsi un gradient de porosité et donc de densité de flux par unité de pression favorable à l'obtention de débits homogènes.

20 Sur le troisième support modifié, le dépôt d'une couche de séparation présentant un diamètre moyen de pores de 0,2 µm a été réalisé.

Après dépôt, séchage et frittage, les résultats obtenus avec le carter utilisé dans la mesure du support par tronçon sont présentés à la Fig. 13. Durant ces mesures, la
vitesse de circulation a été de 5 m/s. L'homogénéité observée sur les supports
25 modifiés se retrouve sur la membrane. Ce résultat est normal car le dépôt qui constitue la membrane est très régulier, ce qui correspond à ajouter à chaque tronçon du support modifié une résistance hydraulique ou perméabilité sensiblement identique.

30 Exemple de réalisation 3 selon l'invention :

Dans cet exemple, deux poudres de particules de diamètre moyen différent sont utilisées. Deux suspensions de ces deux poudres sont mises en contact avec le

support l'une après l'autre de manière à accroître le colmatage du support, sans faire apparaître un dépôt à la surface des canaux. Les particules de diamètre plus élevé sont utilisées en premier.

Une première pénétration selon l'exemple de réalisation 2 est effectuée.

5 Des supports monocanaux de diamètre externe 10 mm et de diamètre interne 6 mm et de longueur 1200 mm réalisés dans l'exemple de réalisation 2 sont utilisés. Toutefois, seuls les supports référencés 10/40/5 et 10/40/3 sur lesquels aucun dépôt n'existe à la surface des canaux sont utilisés.

10 Les secondes particules utilisées sont des particules d'oxyde de titane possédant un diamètre moyen de particules de 0,1 μm . La poudre est défloculée par l'intermédiaire d'un adjuvant de la famille des COATEX. La suspension ne contient aucun liant organique et la concentration de la poudre est inférieure à 20 g/l. Les valeurs de ces deux paramètres sont destinées à obtenir une viscosité très basse.

15 Les conditions expérimentales de l'engobage effectué avec cette deuxième suspension sont définies dans le tableau de la Fig. 14. Ces conditions sont identiques à celle de l'exemple 2 pour éviter la formation d'un dépôt. Comme dans l'exemple 1, trois supports sont réalisés pour chaque triplet Tr/Ta/Tv. Ces supports modifiés sont calcinés à 900 °C puis soumis aux mêmes prélèvements et mesures que dans l'exemple de réalisation 2 ci-dessus. Le tableau de la Fig. 15 présente les valeurs de
20 débits mesurées sur ces supports modifiés. Afin de les différencier de l'exemple précédent, la notation /0,1 a été ajoutée dans la référence de chaque support modifié. Il apparaît que la pénétration d'une poudre fine à l'intérieur d'un colmatage constitué avec des grosses particules a des conséquences très importantes sur le débit des tronçons puisque les valeurs de ces débits sont les plus faibles de la série des
25 exemples de réalisation de l'invention. Par rapport aux valeurs de référence du tableau de la Fig. 6, les valeurs du tableau de la Fig. 15 sont environ 3 ou 4 fois plus faibles, montrant ainsi l'efficacité de la double pénétration à partir de deux poudres de granulométrie très différentes.

30 Comme dans l'exemple 2, la vitesse élevée de vidange favorise l'homogénéité des débits. La pénétration de la poudre la plus fine n'a pu être déterminée, car il est peu aisé de distinguer les particules de granulométrie importante des particules de

granulométrie plus faible, après frittage. Toutefois, aucun dépôt n'a été observé sur la surface interne 4 du support 2.

Sur le troisième support modifié, un dépôt permettant d'obtenir une couche de séparation de diamètre moyen de pores de $0,2\ \mu\text{m}$ a été effectué. Après frittage, cette
5 nouvelle membrane est testée et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau de la Fig. 16. Les valeurs des débits des tronçons pour chaque membrane sont homogènes. De plus, par rapport aux valeurs présentées au tableau de la Fig. 8
obtenues pour l'exemple de réalisation 1 dans lequel une membrane de diamètre de pores identique a été réalisée, on observe que le débit des tronçons est
10 considérablement plus faible, d'environ un rapport 2. Ce rapport montre un intérêt supplémentaire de l'invention car elle permet d'obtenir des débits très différents pour une même couche membranaire et un support avant modification identique.

REVENDEICATIONS :

1 - Membrane pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter, ladite membrane comportant un support poreux (2) délimitant au moins un canal de circulation (3) pour le fluide à traiter circulant dans un sens donné (f) entre une entrée (6) et une sortie (7), la surface interne (4) du support poreux (2) délimitant le canal (3) étant recouverte par au moins une couche de séparation (5) pour le fluide à traiter, une fraction appelée perméat traversant la couche de séparation (5) et le support poreux (2),

10 caractérisée en ce que le support présente un colmatage (c) partiel variable s'étendant à partir de la surface interne (4) du support (2) sur laquelle la couche de séparation (5) est déposée, cedit colmatage créant, sur une tranche (8) du support (2) d'épaisseur constante donnée (e) s'étendant à partir de la surface interne (4) du support (2), un gradient de porosité moyenne, selon le sens de circulation du fluide à traiter, la

15 porosité moyenne minimale étant située à l'entrée (6) et la porosité moyenne maximale à la sortie (7).

2 - Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que le colmatage (c) partiel variable crée sur une tranche (8) du support (2) d'épaisseur donnée (e) s'étendant à partir de la surface interne (4) du support (2), un gradient de densité de flux par unité de pression, selon le sens de circulation du fluide à traiter, la densité de flux par unité de pression minimale étant située à l'entrée (6) et la densité de flux par unité de pression maximale à la sortie (7).

20

3 - Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que la porosité moyenne du support (2) augmente lorsque l'on se déplace à l'intérieur du support, transversalement au sens de circulation du fluide à traiter, entre la surface interne (4) et la surface externe (2₁) du support (2).

25

4 - Membrane selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le colmatage (c) partiel variable de la tranche (8) est réalisé sur une profondeur (p), à partir de la surface interne (4) du support (2), qui diminue selon le sens de circulation (f) du fluide à traiter entre l'entrée (6) et la sortie (7).

30

5 - Membrane selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le colmatage (c) partiel variable de la tranche (8) est dû à une augmentation du diamètre

moyen des pores de la tranche (8) selon le sens de circulation (f) du fluide à traiter entre l'entrée (6) et la sortie (7).

6 - Membrane selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le colmatage (c) partiel variable de la tranche (8) est obtenu par pénétration à partir de la surface interne (4) du support (2) de particules inorganiques de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen d_p des pores du support (2).

7 - Membrane selon la revendication 6, caractérisée en ce que la pénétration de particules inorganiques est suivie d'un frittage.

8 - Membrane selon la revendication 1 à 7, caractérisée en ce que la tranche (8) d'épaisseur constante (e) présente une porosité moyenne augmentant sensiblement de manière continue selon le sens de circulation (f) de fluide à traiter, entre l'entrée (6) et la sortie (7), de façon à obtenir un débit de perméat sensiblement constant le long du canal (3) de circulation.

9 - Membrane selon la revendication 1 à 7, caractérisée en ce que la tranche (8) d'épaisseur constante (e) présente une porosité moyenne augmentant par paliers (P_i) selon le sens de circulation (f) du fluide à traiter, entre l'entrée (6) et la sortie (7), lesdits paliers étant, de préférence, tous de longueur prise selon le sens de circulation (f) sensiblement identique.

10 - Procédé de fabrication d'une membrane pour filtration tangentielle d'un fluide à traiter, comportant un support poreux (2) délimitant au moins un canal (3) de circulation pour le fluide à traiter circulant selon un sens donné (f) entre une entrée (6) et une sortie (7), la surface interne (4) du support poreux (2) délimitant le canal (3) étant recouverte par au moins une couche de séparation (5) pour le fluide à traiter, caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à modifier le support poreux (2) par pénétration, à partir de la surface interne (4) du support poreux (2) délimitant le canal (3), de particules inorganiques de diamètre moyen inférieur au diamètre moyen d_p des pores du support (2), de façon à obtenir sur une tranche (8) d'épaisseur constante donnée (e) s'étendant à partir de la surface interne (4) du support (2), un gradient de porosité moyenne, selon le sens de circulation du fluide à traiter, la porosité moyenne minimale étant située à l'entrée (6) et la porosité moyenne maximale à la sortie (7).

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'étape consistant à modifier le support poreux (2) par pénétration est suivie d'une étape de frittage.

12 - Procédé selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce que la valeur du gradient de porosité moyenne de la tranche (8) est choisi en fonction de la valeur du gradient de la pression du fluide à traiter circulant dans le canal (3), afin d'obtenir un débit de perméat sensiblement constant le long du canal (3) de circulation.

13 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules inorganiques est compris entre $d_p/100$ et $d_p/2$.

14 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que la pénétration est réalisée, de sorte que les particules inorganiques pénètrent à l'intérieur des pores de la tranche (8) sur une profondeur (p), à partir de la surface interne (4) du support (2) sur laquelle la couche de séparation (5) est déposée, qui diminue selon le sens de circulation (f) du fluide à traiter entre l'entrée (6) et la sortie (7).

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste à assurer la pénétration des particules inorganiques à partir de la surface interne (4) du support poreux (2) :

- en disposant verticalement le support poreux (2), l'extrémité basse du support correspondant à l'entrée (6) et l'extrémité haute du support à la sortie (7),

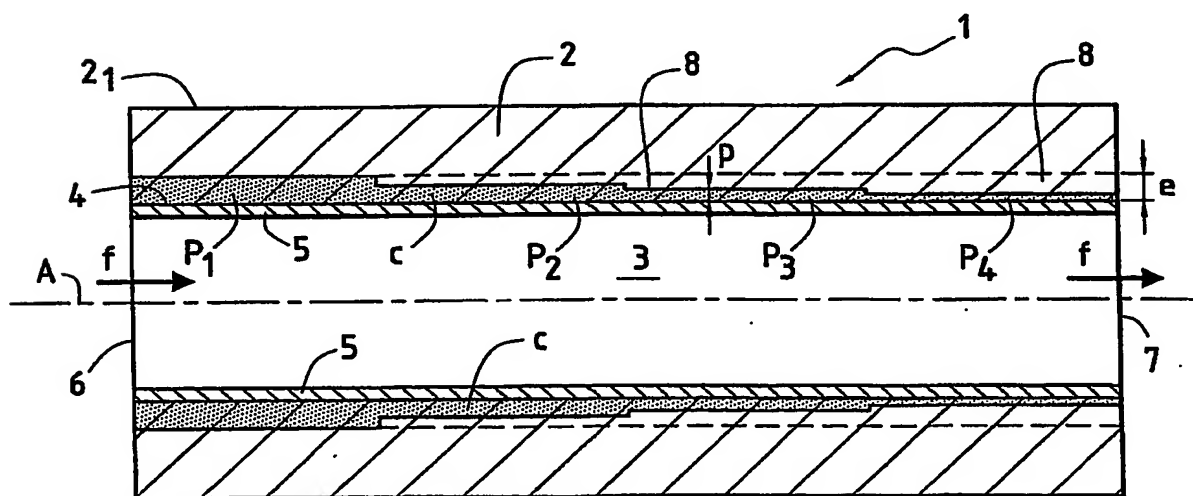
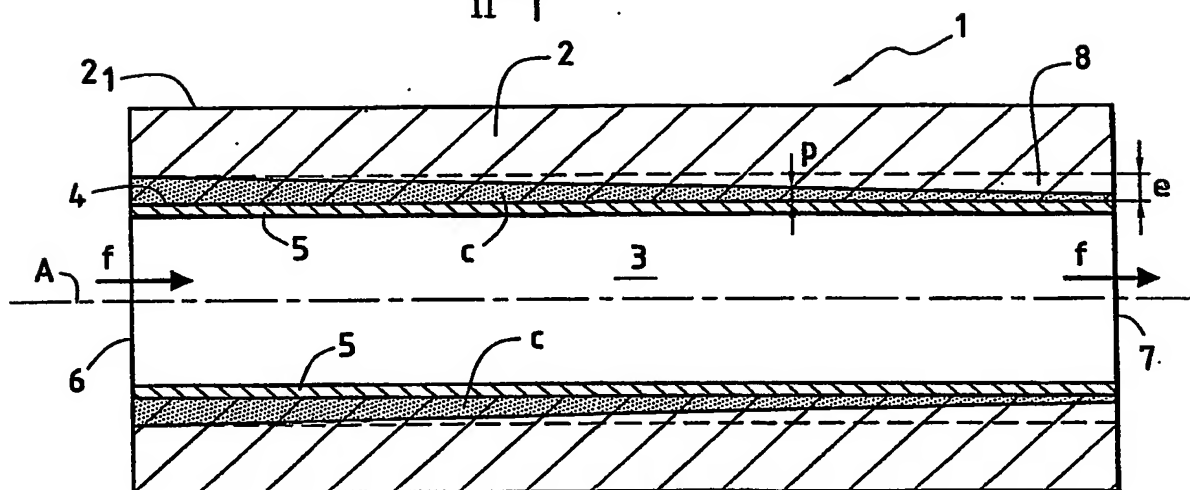
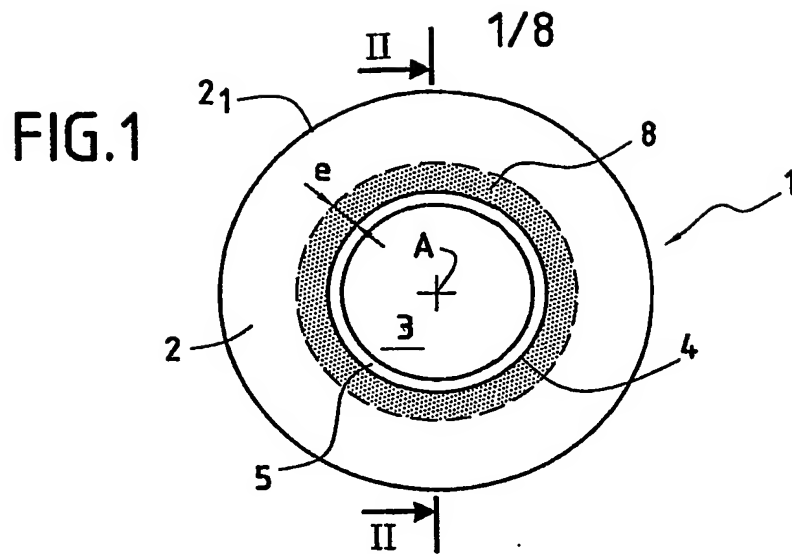
- en remplissant le canal (3) par une suspension défloculée des particules inorganiques,

- et en vidant le canal (3) progressivement, en vue d'obtenir un temps de contact T_c , entre la suspension de particules inorganiques et la surface interne (4) du support (3), qui augmente progressivement, afin d'obtenir une profondeur (p) de pénétration, à

partir de la surface interne (4) du support (2), qui diminue selon le sens de circulation (f) du fluide à traiter entre l'entrée (6) et la sortie (7), c'est à dire entre l'extrémité basse et l'extrémité haute du support poreux (2).

16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le gradient de porosité moyenne sur la tranche (8) d'épaisseur constante donnée (e) est réalisé par pénétrations successives d'une première série de particules inorganiques dont le diamètre moyen d_1 est compris entre $d_p/100$ et $d_p/2$, puis d'une deuxième série de particules inorganiques dont le diamètre moyen d_2 est compris entre $d_1/100$ et $d_1/2$.

17 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisé en ce que, simultanément à la pénétration, un dépôt des particules organiques est réalisé sur la surface interne (4) du support, ce dépôt constituant après frittage la couche de séparation (5).



2/8

| | Tronçons | | | | | | | | | | | |
|---|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Densité de flux par unité de pression $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa} \times 10^{-8}$ | 2,60 | 2,61 | 2,62 | 2,61 | 2,59 | 2,54 | 2,59 | 2,60 | 2,61 | 2,63 | 2,66 | 2,70 |
| Epaisseur μm | 48 | 48 | 48 | 49 | 48 | 49 | 49 | 50 | 49 | 50 | 50 | 50 |
| Perméabilité de la couche $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{m}/\text{Pa} \times 10^{-12}$ | 2,00 | 2,012 | 2,018 | 2,048 | 1,982 | 1,961 | 2,02 | 2,074 | 2,044 | 2,123 | 2,16 | 2,21 |

FIG.4

| Vitesse de circulation (m/s) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|
| Perte de charge (b) | 0,20 | 0,30 | 0,45 | 0,60 | 0,85 |

FIG.5

3/8

| | Tronçon 1 | Tronçon 2 | Tronçon 3 | Tronçon 4 | Rapport Débit entrée/débit sortie |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------------------------|
| V (m/s) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1,34 |
| Pression moyenne du tronçon (b) | 1,18 | 1,13 | 1,08 | 1,03 | |
| Débit tronçon (l/h) | 6630 | 6310 | 6026 | 4946 | |
| V (m/s) | 2 | 2 | 2 | 2 | 1,42 |
| Pression moyenne du tronçon (b) | 1,26 | 1,19 | 1,11 | 1,04 | |
| Débit tronçon (l/h) | 7120 | 6616 | 6234 | 5018 | |
| V (m/s) | 3 | 3 | 3 | 3 | 1,53 |
| Pression moyenne du tronçon (b) | 1,39 | 1,28 | 1,17 | 1,06 | |
| Débit tronçon (l/h) | 7848 | 7142 | 6552 | 5118 | |
| V (m/s) | 4 | 4 | 4 | 4 | 1,64 |
| Pression moyenne du tronçon (b) | 1,53 | 1,38 | 1,23 | 1,08 | |
| Débit tronçon (l/h) | 8568 | 7632 | 6868 | 5226 | |
| V (m/s) | 5 | 5 | 5 | 5 | 1,82 |
| Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | |
| Débit tronçon (l/h) | 9864 | 8568 | 7416 | 5406 | |

FIG.6

| Tr (s) | Ta (s) | Tv (s) | Tc en secondes selon longueur et relation (1) | | | | |
|-----------|-----------|-----------|---|--------|--------|--------|-----------------|
| | | | Bas support | 300 mm | 500 mm | 700 mm | Haut support |
| 10 | 10 | 40 | 60 | 47,2 | 38,7 | 20,2 | 10 |
| 10 | 40 | 10 | 60 | 55 | 51,5 | 48,1 | 40 |
| 10 | 40 | 40 | 90 | 77,2 | 68,7 | 60,2 | 40 |

FIG.7

4/8

| Type de support | Poids déposé (g) | | Tronçon 1 (Bas support modifié) | Tronçon 2 | Tronçon 3 | Tronçon 4 (haut support modifié) | Rapport Débit max/débit min |
|-----------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|----------------------------------|-----------------------------|
| 10/10/40 | 1,13 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,33 | 1,12 | 1,24 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 4170 | 3985 | 3983 | 4042 | |
| 10/40/10 | 1,5 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,03 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 4100 | 3995 | 3974 | 4053 | |
| 10/40/40 | 1,6 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,06 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 3823 | 3832 | 3984 | 4043 | |

FIG.8

| Type de support | N° du tronçon | Débit (l/h) | Profondeur de pénétration des particules dans le support (µm) | Epaisseur de la couche (µm) |
|-----------------|--------------------------|-------------|---|-----------------------------|
| 10/10/40 | 1 (bas support modifié) | 4171 | 12 | 3 |
| | 2 | 4292 | 10 | 2 |
| | 3 | 4780 | 5 | 0 |
| | 4 (haut support modifié) | 5166 | 2 | 0 |
| 10/40/10 | 1 (bas support modifié) | 4171 | 13 | 6 |
| | 2 | 3985 | 12 | 4 |
| | 3 | 3984 | 9 | 2 |
| | 4 (haut support modifié) | 4043 | 5 | 2 |
| 10/40/40 | 1 (bas support modifié) | 3823 | 17 | 6 |
| | 2 | 3832 | 13 | 5 |
| | 3 | 3984 | 9 | 2 |
| | 4 (haut support modifié) | 4043 | 5 | 2 |

FIG.9

5/8

| Tr (s) | Ta (s) | Tv (s) | Tc en secondes selon longueur et relation (1) | | | | |
|-----------|-----------|-----------|---|--------|--------|--------|-----------------|
| | | | Bas support | 300 mm | 500 mm | 700 mm | Haut support |
| 10 | 10 | 10 | 30 | 24,9 | 21,5 | 18,1 | 10 |
| 10 | 40 | 5 | 55 | 51,8 | 48,6 | 46,1 | 40 |
| 10 | 40 | 3 | 53 | 49,6 | 47,4 | 45,2 | 40 |

FIG.10

| Type de support | Poids déposé (g) | | Tronçon 1 (bas support modifié) | Tronçon 2 | Tronçon 3 | Tronçon 4 (haut support modifié) | Rapport Débit max/débit min |
|-----------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|----------------------------------|-----------------------------|
| 10/10/10 | 0,8 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,33 | 1,12 | 1,42 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 7455 | 6131 | 6374 | 5256 | |
| 10/40/5 | 0,9 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,19 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 6499 | 6499 | 6374 | 5458 | |
| 10/40/3 | 1,2 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,06 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 6117 | 6131 | 6374 | 6468 | |

FIG.11

6/8

| Type de support | N° du tronçon | Débit (l/h) | Profondeur de pénétration des particules dans le support (µm) | Epaisseur de la couche (µm) |
|-----------------|--------------------------|-------------|---|-----------------------------|
| 10/10/10 | 1 (bas support modifié) | 7455 | 11 | 2 |
| | 2 | 6131 | 9 | 2 |
| | 3 | 6374 | 8 | 0 |
| | 4 (haut support modifié) | 5256 | 5 | 0 |
| 10/40/5 | 1 (bas support modifié) | 6499 | 14 | 0 |
| | 2 | 6131 | 12 | 0 |
| | 3 | 6374 | 9 | 0 |
| | 4 (haut support modifié) | 5458 | 7 | 0 |
| 10/40/3 | 1 (bas support modifié) | 6117 | 14 | 0 |
| | 2 | 6131 | 13 | 0 |
| | 3 | 6374 | 9 | 0 |
| | 4 (haut support modifié) | 6468 | 8 | 0 |

FIG.12

| Type de support | Poids déposé (g) | | Tronçon 1 (bas membrane) | Tronçon 2 | Tronçon 3 | Tronçon 4 (haut membrane) | Rapport Débit max/débit min |
|-----------------|------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------|-----------|---------------------------|-----------------------------|
| 10/10/10 | 1,13 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,33 | 1,12 | 1,05 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 1203 | 1145 | 1142 | 1185 | |
| 10/40/5 | 1,5 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,05 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 1198 | 1155 | 1138 | 1139 | |
| 10/40/3 | 1,6 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,07 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 1045 | 1047 | 1095 | 1125 | |

FIG.13

7/8

| Tr (s) | Ta (s) | Tv (s) | Tc en secondes selon longueur et relation (1) | | | | |
|-----------|-----------|-----------|---|--------|--------|--------|-----------------|
| | | | Bas support | 300 mm | 500 mm | 700 mm | Haut support |
| 10 | 10 | 10 | 30 | 24,9 | 21,5 | 18,1 | 10 |
| 10 | 40 | 5 | 55 | 51,8 | 48,6 | 46,1 | 40 |
| 10 | 40 | 3 | 53 | 49,6 | 47,4 | 45,2 | 40 |

FIG.14

| Type de support | Poids déposé (g) | | Tronçon 1 (bas support modifié) | Tronçon 2 | Tronçon 3 | Tronçon 4 (haut support modifié) | Rapport Débit max/débit min |
|-----------------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 10/40/5/0,1 | 0,4 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,19 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 1950 | 1839 | 1912 | 1637 | |
| 10/40/3/0,1 | 0,45 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,18 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 1835 | 1839 | 1912 | 1617 | |

FIG.15

8/8

| Type de support | Poids déposé (g) | | Tronçon 1 (bas membrane) | Tronçon 2 | Tronçon 3 | Tronçon 4 (haut membrane) | Rapport Débit max/débit min |
|-----------------|------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------|-----------|---------------------------|-----------------------------|
| 10/10/40 | 1,1 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,33 | 1,12 | 1,05 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 502 | 487 | 485 | 495 | |
| 10/40/10 | 1,3 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,06 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 498 | 490 | 470 | 469 | |
| 10/40/40 | 1,65 | Pression moyenne du tronçon (b) | 1,74 | 1,53 | 1,32 | 1,11 | 1,07 |
| | | Débit tronçon (l/h) | 431 | 432 | 451 | 461 | |

FIG.16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/AR 03/03097

25 APR 2005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D69/10 B01D63/06

10/532560

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 870 534 A (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES) 14 October 1998 (1998-10-14) cited in the application claims; figures | 1, 10 |
| A | EP 1 074 291 A (TECHNOLOGIES AVANCEES & MEMBRANES INDUSTRIELLES S.A.) 7 February 2001 (2001-02-07) cited in the application claims; figures | 1, 10 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 266837 A (AMANO CORP), 15 October 1996 (1996-10-15) abstract | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

26 February 2004

Date of mailing of the International search report

05/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cordero Alvarez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Application No
 PCT/JP 03/03097

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0870534 | A | 14-10-1998 | CA 2234630 A1 | 09-10-1998 |
| | | | DE 69800531 D1 | 29-03-2001 |
| | | | DE 69800531 T2 | 27-09-2001 |
| | | | DE 870534 T1 | 20-05-1999 |
| | | | DK 870534 T3 | 18-06-2001 |
| | | | EP 1052013 A1 | 15-11-2000 |
| | | | EP 0870534 A1 | 14-10-1998 |
| | | | JP 3361989 B2 | 07-01-2003 |
| | | | JP 11057421 A | 02-03-1999 |
| | | | NZ 330147 A | 28-10-1999 |
| | | | US 6375014 B1 | 23-04-2002 |
| EP 1074291 | A | 07-02-2001 | FR 2797198 A1 | 09-02-2001 |
| | | | CA 2316742 A1 | 04-02-2001 |
| | | | EP 1074291 A1 | 07-02-2001 |
| | | | JP 2001062266 A | 13-03-2001 |
| | | | NZ 506118 A | 01-02-2002 |
| | | | US 2003070981 A1 | 17-04-2003 |
| | | | US 6499606 B1 | 31-12-2002 |
| JP 08266837 | A | 15-10-1996 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/03097

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D69/10 B01D63/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A | EP 0 870 534 A (SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES) 14 octobre 1998 (1998-10-14) cité dans la demande revendications; figures | 1,10 |
| A | EP 1 074 291 A (TECHNOLOGIES AVANCEES & MEMBRANES INDUSTRIELLES S.A.) 7 février 2001 (2001-02-07) cité dans la demande revendications; figures | 1,10 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 février 1997 (1997-02-28) & JP 08 266837 A (AMANO CORP), 15 octobre 1996 (1996-10-15) abrége | 1 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cordero Alvarez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/03097

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0870534 | A | 14-10-1998 | CA 2234630 A1 | 09-10-1998 |
| | | | DE 69800531 D1 | 29-03-2001 |
| | | | DE 69800531 T2 | 27-09-2001 |
| | | | DE 870534 T1 | 20-05-1999 |
| | | | DK 870534 T3 | 18-06-2001 |
| | | | EP 1052013 A1 | 15-11-2000 |
| | | | EP 0870534 A1 | 14-10-1998 |
| | | | JP 3361989 B2 | 07-01-2003 |
| | | | JP 11057421 A | 02-03-1999 |
| | | | NZ 330147 A | 28-10-1999 |
| | | | US 6375014 B1 | 23-04-2002 |
| EP 1074291 | A | 07-02-2001 | FR 2797198 A1 | 09-02-2001 |
| | | | CA 2316742 A1 | 04-02-2001 |
| | | | EP 1074291 A1 | 07-02-2001 |
| | | | JP 2001062266 A | 13-03-2001 |
| | | | NZ 506118 A | 01-02-2002 |
| | | | US 2003070981 A1 | 17-04-2003 |
| | | | US 6499606 B1 | 31-12-2002 |
| JP 08266837 | A | 15-10-1996 | AUCUN | |